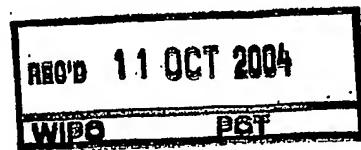


BEST AVAILABLE COPY

IBOA/02098



Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:
Invenzione Industriale N. TO2003 A 000478 del 25.06.2003

Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati
risultano dall'acchiuso processo verbale di deposito.

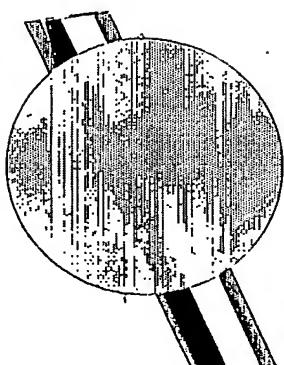
**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Roma, li.....

12 LUG. 2004

IL FUNZIONARIO

Giampietro Carlotto



AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione UNIVERSITÀ DI PISA N.G.
Residenza PISTA PI. EN
2) Denominazione _____
Residenza _____

codice 00286820501

codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome FRANCESCO SERRA ED ALTRI cod. fiscale
(Iscr. No. 90BM) denominazione studio di appartenenza JACOBACCI & PARTNERS S.P.A.
via CORSO REGIO PARCO n. 27 città TORINO cap 10152 (prov) TO

C. DOMICILIO ELETTRICO destinatario _____

via _____ n. città _____ cap (prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez/cf/sci) gruppo/sottogruppo

PROCEDIMENTO DI FUNZIONALIZZAZIONE RADICALICA CONTROLLATA DI UNA POLIOLEFINA

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI NO IX

E. INVENTORI DESIGNATI cognome nome _____ SE ISTANZA: DATA / / N° PROTOCOLLO
1) CIARDELLI FRANCESCO 3) COIAI SERENA cognome nome _____

2) PASSAGLIA ELISA 4)

F. PRIORITÀ

naziona o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R	SCIOLGIMENTO RISERVE
1) <u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	Data <u> </u> / <u> </u> / <u> </u> N° Protocollo <u> </u>
2) <u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u> / <u> </u> / <u> </u> <u> </u> / <u> </u> / <u> </u>

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione _____

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.	Prov.	n. pag.
Doc. 1) <u> </u>	<u>PROV</u>	<u>41</u>
Doc. 2) <u> </u>	<u>PROV</u>	<u>100</u>
Doc. 3) <u> </u>	<u>RIS</u>	
Doc. 4) <u> </u>	<u>RIS</u>	
Doc. 5) <u> </u>	<u>RIS</u>	
Doc. 6) <u> </u>	<u>RIS</u>	
Doc. 7) <u> </u>	<u>RIS</u>	

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)....
disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)....
dichiarazione sostitutiva di certificazione
lettera d'incarico, preuve o riconoscimento preuve generale....

designazione inventore _____
documenti di priorità con traduzione in italiano _____
autorizzazione o atto di cessione _____
nominaativo completo del richiedente _____

SCIOLGIMENTO RISERVE
Data <u> </u> / <u> </u> / <u> </u> N° Protocollo <u> </u>
<u> </u> / <u> </u> / <u> </u>
<u> </u> / <u> </u> / <u> </u>
<u> </u> / <u> </u> / <u> </u>
confronta singola priorità
<u> </u> / <u> </u> / <u> </u>

8) attestato di versamento, totale Euro

COMPILATO IL 25/06/2003

CONTINUA SI/NO NO

DUECENTONOVANTUNO/80

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO ISU

CAMERA DI COMMERCIO L.A.A. DI

Torino

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

10 2003 A 000478

codice 01

L'anno due mila

TRE

il giorno

VENTICINQUE

del mese di

GIUGNO

(I) richiedente(s) sopravvissuto(s) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n.

100 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopravvissuto.

L' ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE
DINO CAVALLI



CAMERA DI COMMERCIO
INDUSTRIA ARTIGIANATO E AGRICOLTURA
DI TORINO

L'UFFICIALE ROGANTE

Miralla CAVALLI ADI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

2003A000478

DATA DI DEPOSITO

25/06/2003

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

25/06/2003

RICHIEDENTE - Denominazione

Residenza

UNIVERSITA' DI PISA

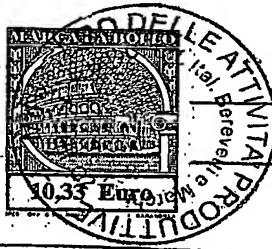
PISA PI

D. TITOLO
PROCEDIMENTO DI FUNZIONALIZZAZIONE RADICALICA CONTROLLATA DI UNA POLIOLEFINA

L. RIASSUNTO

La presente invenzione riguarda un procedimento di funzionalizzazione radicalica controllata di una poliolefina, derivata da unità monomeriche comprendenti α -olefine. Tale procedimento comprende la reazione della poliolefina e di almeno un iniziatore di reazione radicalico con un sistema funzionalizzante, che comprende almeno un composto funzionalizzante avente un anello eterociclico aromatico elettronondonatore coniugato ad almeno un gruppo $-HC=CR_1R_2$ in cui almeno uno di R_1 e R_2 è un gruppo funzionale elettronattrattore. Il procedimento può essere condotto in continuo in un estrusore o in discontinuo in un miscelatore meccanico.

M. DISEGNO



DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Procedimento di funzionalizzazione radicalica controllata di una poliolefina"

Di: Università di Pisa, Pisa, Italia;

Inventori designati: Francesco CIARDELLI; Elisa PASSAGLIA; Serena COIAI.

Depositata il: 25 giugno 2003

10 2003 A 000478

* * *

Descrizione

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento di funzionalizzazione controllata di una poliolefina in presenza di iniziatori di reazione radicalici.

La funzionalizzazione radicalica (*radical grafting*) delle poliolefine è un metodo largamente impiegato in campo industriale per la realizzazione di materiali modificati, essenziali in molte formulazioni plastiche, e usati, ad esempio, come agenti di accoppiamento chimico, modificatori d'impatto o compatibilizzanti per sistemi riempitivi di rinforzo (*fillers*). La reazione di funzionalizzazione permette l'introduzione nella catena polimerica di piccoli quantitativi di gruppi polari, ad esempio di natura anidridica o esterea acida (contenuti in genere in piccole percentuali in peso), con lo sco-

po di impartire al polimero nuove proprietà senza variarne significativamente le caratteristiche di partenza. Solitamente il processo di trasformazione reattiva viene condotto in miscelatori meccanici discontinui o in estrusori, a temperature che consentano di mantenere la miscela di reazione allo stato fuso.

La miscela reagente comprende oltre alla poliolefina almeno un iniziatore di reazione radicalico e almeno un composto funzionalizzante. Solitamente l'iniziatore è un perossido, mentre il composto funzionalizzante, eventualmente in miscela con altri composti, è un composto insaturo polare, come ad esempio l'anidride maleica, un estere maleico, un emiestere maleico o un metacrilato.

Il meccanismo di reazione prevede che l'iniziatore di reazione radicalico, un perossido, si decomponga in radicali perossidici (RO') ad alte temperature. I radicali perossidici possono stabilizzarsi con reazioni di terminazione, combinarsi con un composto funzionalizzante (M) oppure estrarre un idrogeno dalla poliolefina (P) generando macroradicali (P'). I macroradicali (P') della poliolefina possono dare prodotti di reticolazione, prodotti di degradazione oppure interagire con i com-

posti funzionalizzanti per dare altri radicali (PM'). La poliolefina funzionalizzata (PMH) si genera quando i macroradicali (PM') della poliolefina funzionalizzata diventano stabili estraendo un idrogeno da un'altra molecola di poliolefina, che a sua volta diventa radicale (P').

A causa, però, della grande reattività e della conseguente scarsa selettività dei radicali liberi nella loro attività reattiva, la funzionalizzazione delle poliolefine condotta nel fuso per via radicale è accompagnata da reazioni collaterali che possono essere ricondotte alle reazioni di degradazione e alle reazioni di reticolazione della poliolefina. Quando si verificano queste reazioni che competono con la funzionalizzazione, il procedimento presenta, pertanto, una ridotta efficienza complessiva e un prodotto finale a basso grado di funzionalizzazione. Un'altra conseguenza delle reazioni degradative e di reticolazione è la variazione del peso molecolare medio della poliolefina.

Nel trattamento del polipropilene con perossidi, ad esempio, prevale il fenomeno di rottura della catena macromolecolare attraverso reazioni di β -scissione. Le reazioni di accoppiamento dei macroradicali, che portano alla formazione di polimero

reticolato, sono, infatti, notevolmente più lente della β -scissione, a causa sia del rapporto tra le costanti di velocità dei due processi, che favorisce la degradazione, sia della bimolecolarità della cinetica del processo di accoppiamento. L'effetto complessivo dell'aggiunta di un perossido al polipropilene comporta, quindi, una diminuzione del peso molecolare medio e un aumento del "melt flow rate" (MFR) con forti variazioni della struttura primaria del polimero.

L'associazione di anidride maleica (MAH) nel trattamento del polipropilene con perossidi per ottenere la funzionalizzazione del polimero porta a risultati analoghi. Si evidenzia, infatti, una drastica diminuzione del peso molecolare per qualsiasi rapporto composto funzionalizzante/iniziatore e una dipendenza del grado di funzionalizzazione finale da questo rapporto. Si nota, inoltre, che l'aggancio della MAH avviene principalmente sul radicale primario derivante dalla reazione di β -scissione.

Lavorando nel fuso risulta, quindi, piuttosto difficile ottenere un buon compromesso tra la reazione di *radical grafting* e la reazione di β -scissione della catena polimerica. Il problema è legato essenzialmente alla formazione di macroradi-



cali terziari instabili che danno luogo preferenzialmente a reazioni di β -scissione.

Per limitare l'effetto degradativo e, quindi, le reazioni di β -scissione, sono noti dei procedimenti di funzionalizzazione radicalica (riferiti in particolare alla funzionalizzazione del polipropilene) che utilizzano molecole o sistemi di molecole da affiancare ai composti funzionalizzanti noti e che sono in grado di convertire i macroradicali in radicali meno soggetti a reazioni di β -scissione.

Un esempio è la funzionalizzazione radicalica assistita da stirene (STY). Nella funzionalizzazione del polipropilene (PP) con il glicidil metacrilato (GMA), poco reattivo verso i macroradicali del polimero, lo stirene può essere utilizzato come coagente funzionalizzante. Lo stirene reagisce per primo con i macroradicali del polipropilene dando luogo a radicali di tipo stirilico più stabili e meno soggetti alla reazione di degradazione. Successivamente questi radicali copolimerizzano con il GMA. In questo modo, invece di innestare direttamente il GMA sulla catena polimerica, si inserisce lo STY a ponte tra il PP e il composto funzionalizzante. Si ritiene, inoltre, che il GMA reagisca più facilmente con i radicali stirilici, piuttosto che

con i macroradicali del PP: si verifica, di conseguenza, un effetto sinergico che limita ulteriormente la degradazione del polimero.

Sia pure con meccanismi di reazione diversi, si ottengono analoghi risultati utilizzando lo stirene nella funzionalizzazione radicalica del poli-propilene con l'anidride maleica.

L'utilizzo dello stirene come coagente di funzionalizzazione è limitato, però, dal fatto che solo alcuni composti funzionalizzanti riescono a copolimerizzare efficacemente con i macroradicali stirilici con effettiva inibizione dei processi degradativi. Il procedimento è utilizzabile, pertanto, per inserire nella catena poliolefinica solo alcuni gruppi funzionali, limitando le possibili applicazioni dei prodotti finali funzionalizzati.

Scopo principale del procedimento secondo la presente invenzione è quello di ovviare alle criticità e ai limiti dei procedimenti noti di funzionalizzazione radicalica delle poliolefine.

Un ulteriore scopo è quello di migliorare l'efficienza della reazione di funzionalizzazione della poliolefinica sfavorendo le reazioni collaterali che competono con la reazione principale di funzionalizzazione.

Questo ed altri scopi e vantaggi vengono raggiunti dal procedimento di funzionalizzazione radicalica di una poliolefina comprendente la reazione della poliolefina e di almeno un iniziatore di reazione radicalico con un sistema funzionalizzante che comprende almeno un composto funzionalizzante avente un anello eterociclico aromatico elettronondonatore coniugato ad almeno un gruppo $-\text{HC}=\text{CR}_1\text{R}_2$ in cui almeno uno di R_1 e R_2 è un gruppo funzionale elettronattrattore.

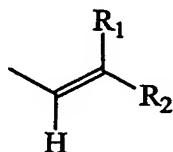
Come già accennato nei procedimenti noti, nel caso del polipropilene l'attacco di radicali persidici alle macromolecole provoca la formazione di macroradicali terziari instabili che evolvono preferenzialmente attraverso reazioni di β -scissione. La combinazione dei macroradicali con composti funzionalizzanti, come ad esempio l'anidride maleica, porta a radicali ancora instabili. La criticità della reazione di funzionalizzazione risiede, quindi, nell'instabilità di questi macroradicali intermedi che sfavorisce le reazioni che portano alla formazione di molecole di polipropilene stabili (funzionalizzate) da questi macroradicali combinati con i composti funzionalizzanti.

Il procedimento secondo la presente invenzione



permette di regolare la reattività di questi macroradicali terziari, aumentandone la stabilità e diminuendone al contempo la tendenza ad evolvere attraverso reazioni di degradazione.

Questo risultato è ottenuto utilizzando come composti funzionalizzanti dei composti con una struttura molecolare comprendente un anello eterociclico aromatico elettrondonatore, coniugato ad almeno un gruppo di formula



che presenta un doppio legame, in cui almeno uno dei due gruppi sostituenti R_1 e R_2 è un gruppo funzionale elettronattrattore.

Il gruppo elettronattrattore permette l'attacco sul doppio legame del composto funzionalizzante da parte dei macroradicali terziari, mentre l'anello eterociclico aromatico elettrondonatore stabilizza per risonanza il nuovo macroradicale che si viene a formare.

L'elevata velocità di addizione dei macroradicali ai composti funzionalizzanti (dovuta principalmente al carattere elettronattrattivo dei gruppi

sostituenti sul doppio legame) e la formazione di un radicale stabilizzato dalla coniugazione con l'anello eterociclico aromatico giustificano sia le reazioni di estrazione dell'idrogeno, che portano a molecole stabili di poliolefina funzionalizzata, sia il verificarsi di reazioni di accoppiamento tra radicali, con formazione di poliolefina reticolata/ramificata. Come conseguenza si ha l'inibizione delle reazioni degradative di β -scissione.

In alcuni casi le molecole stabili di poliolefina funzionalizzata, derivanti dai macroradicali poliolefina/composto funzionalizzante stabilizzati per perdita di un idrogeno, presentano ancora un doppio legame. Queste molecole possono pertanto combinarsi con altri composti funzionalizzanti grazie all'insaturazione (doppio legame). Nella formulazione del sistema funzionalizzante secondo l'invenzione è possibile, pertanto, associare anche composti funzionalizzanti usati nei procedimenti secondo la tecnica nota, come l'anidride maleica, esteri maleici, composti acrilici e metacrilici come il glicidil metacrilato, o derivati azidici. Le funzionalità di questi composti possono inserirsi sulla poliolefina stabilizzata dai composti funzionalizzanti con anello aromatico eterociclico.

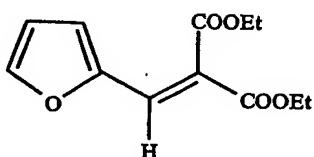
Grazie all'impiego di un sistema funzionalizzante comprendente composti funzionalizzanti con adeguati gruppi polari sostituenti, alla loro velocità di addizione, nonché alla loro capacità di dare vita a macroradicali stabilizzati per risonanza, il procedimento secondo la presente invenzione consente, pertanto, di contenere la degradazione della poliolefina e allo stesso tempo di innestare in catena gruppi funzionali idonei all'utilizzo successivo del prodotto, ad esempio come compatibilizzante, agente di accoppiamento chimico o modificatore d'impatto.

L'anello eterociclico aromatico dei composti funzionalizzanti utilizzati nel procedimento secondo l'invenzione può essere preferibilmente scelto fra un anello furanico, tiofenico, o pirrolico, eventualmente sostituiti.

I gruppi funzionali sostituenti sul doppio legame, indicati in precedenza con R_1 e R_2 , vantaggiosamente possono essere scelti, invece, tra il gruppo consistente di -H, -COOR, -COOH, -COR, -COH, -CN, -CONH₂, -COO(CH₂)_nCF₃ e -COO(CH₂)_nCN, ove R è un gruppo alchilico lineare o ramificato alifatico o aromatico e n è un numero intero compreso fra 1 e 20, a condizione che R_1 e R_2 non siano entrambi -H.

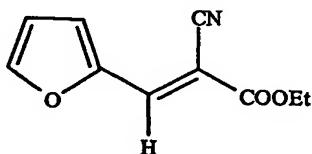
Esempi preferiti di composti funzionalizzanti secondo la presente invenzione sono, ad esempio, i seguenti composti:

- il 3-carbossietil 2-furfuril acrilato di etile (CEFA)



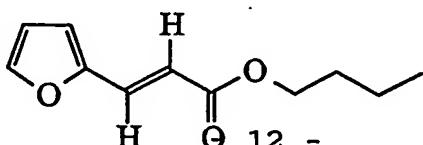
che presenta un anello furanico come anello eterociclico aromatico e -COOR come gruppo sostituente sia per R₁ che per R₂, con R=Et, dove Et corrisponde a -CH₂CH₃;

- il ciano 2-furfuril acrilato di etile (CFA)



che presenta un anello furanico come anello eterociclico aromatico, il gruppo -CN come sostituente per R₁ e il gruppo -COOR come gruppo sostituente per R₂, con R=Et, dove Et corrisponde a -CH₂CH₃; e

- l'estere butilico dell'acido 3-(2-furanil)-2-propenoico (BFA)





che presenta come anello eterociclico aromatico un anello furanico, come gruppo R_1 un -H e come R_2 un gruppo -COOR, dove ad R corrisponde $-CH_2CH_2CH_2CH_3$.

Il procedimento secondo la presente invenzione può essere condotto in discontinuo con un unico miscelatore o in continuo con un unico estrusore.

Il procedimento in discontinuo può essere condotto secondo le seguenti fasi:

- preparazione della camera di miscelazione/reazione nelle condizioni di processo;
- introduzione della poliolefina nel miscelatore;
- fusione e miscelazione meccanica della poliolefina;
- introduzione del sistema funzionalizzante nel miscelatore;
- omogeneizzazione della miscela poliolefina/sistema funzionalizzante;
- introduzione dell'iniziatore radicalico di reazione in miscela;
- reazione di funzionalizzazione della poliolefina; e
- introduzione (eventuale) di un inibitore delle

reazioni radicaliche.

Inizialmente la camera di reazione del miscelatore o estrusore, riempita preferibilmente di gas inerte, ad esempio azoto, viene portata alla temperatura di processo. La poliolefina viene, quindi, introdotta nel miscelatore in quantità tale da riempire la camera di miscelazione; durante la fusione del polimero, ancora con un'atmosfera di gas inerte, si opera una miscelazione meccanica che consente un'omogeneizzazione del materiale. La fusione e la miscelazione del polimero possono considerarsi complete quando il momento torcente trasmesso dal rotore del miscelatore si è stabilizzato. Alla poliolefina fusa viene aggiunto il sistema funzionalizzante e si procede, sempre sotto atmosfera di gas inerte, alla omogeneizzazione della miscela. Raggiunta un'adeguata miscelazione, valutabile dall'andamento nel tempo del momento torcente del rotore, si introduce l'iniziatore radicalico di reazione. Segue, quindi, la fase reattiva vera e propria di funzionalizzazione radicalica della poliolefina. Per bloccare il progresso della reazione oltre i limiti fissati è possibile eventualmente aggiungere alla miscela reagente un composto inibitore di reazioni radicaliche, come il 3,5-di-tert-

butil-4-idrossitoluene (BHT), l'Irganox 1010 o l'Irganox 1076.

Vantaggiosamente il tempo complessivo di residenza della poliolefina nel miscelatore è compresa fra 5 e 30 minuti, mentre la temperatura di processo è compresa fra 120 e 230 °C ed il rotore del miscelatore ha una velocità angolare da 20 a 70 rpm.

Il procedimento in continuo vantaggiosamente può essere condotto in un estrusore bivite. Preferibilmente la poliolefina viene introdotta nella prima sezione dell'estrusore, mentre il resto dei reagenti sono alimentati in una sezione successiva. La temperatura media nell'estrusore, dalla sezione di introduzione dei reagenti deve arrivare almeno ai 210°C. Impiegando, ad esempio, un estrusore di diametro $D = 35$ mm e rapporto lunghezza/diametro $L/D = 40$ vantaggiosamente la portata può essere mantenuta a 200 Kg/h.

La miscela reagente nel procedimento secondo l'invenzione preferibilmente ha la seguente composizione:

- 100 parti in peso di una poliolefina, scelta nel gruppo degli omopolimeri di α -olefine e copolimeri etilene α -olefina;
- da 0,05 a 5 parti in peso di un iniziatore radi-

calico di reazione o di una miscela di iniziatori;

- da 1 a 25 parti in peso di un sistema funzionante;
- da 0,05 a 5 parti in peso di un inibitore di reazioni radicaliche, da introdurre eventualmente in miscela alla fine del procedimento per bloccare la reazione di funzionalizzazione.

Preferibilmente il suddetto iniziatore radicaleico presenta un tempo di dimezzamento compreso tra 10 e 200 secondi nell'intervallo di temperatura compreso tra 120 e 240°C. Detto iniziatore radicaleico può essere un perossido organico, quale un dialchil perossido, un diacil perossido, un perossiestere o un perossichetale, e vantaggiosamente può essere scelto nel gruppo consistente di dicumil perossido, ditertbutil perossipropilbenzene, 2,5 dimetil 2,5 ditertbutil perossi-esano, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperossinonano e loro miscele.

Un primo vantaggio raggiungibile con il procedimento di funzionalizzazione radicalica secondo la presente invenzione è quello di ridurre nettamente l'alterazione della struttura macromolecolare iniziale della poliolefina. Questo risultato può esse-



re rilevato, ad esempio, nel procedimento in discontinuo, condotto in miscelatori meccanici, osservando che il momento torcente finale della poliolefina funzionalizzata è paragonabile a quello della poliolefina non funzionalizzata.

Un altro vantaggio consiste in un netto miglioramento dell'efficienza complessiva della reazione di funzionalizzazione che consente di ottenerre prodotti finali con un maggiore grado di funzionalizzazione. È possibile modulare il grado di funzionalizzazione del prodotto finale agendo sulla composizione dell'alimentazione.

L'impiego di un sistema funzionalizzante con le caratteristiche secondo la presente invenzione permette di controllare la reattività dei macroradicali indipendentemente dalla struttura della poliolefina da funzionalizzare. Il procedimento risulta così applicabile a tutti i tipi di polimeri contenenti α -olefine.

Un ulteriore vantaggio consiste nella possibilità di inserire nella poliolefina qualsiasi tipo di gruppo funzionale polare, come ad esempio gruppi esterei, ammidici, silossanici o ciano gruppi, ottenendo un buon grado di funzionalizzazione. Questo permette un incremento dei possibili campi di ap-

plicazione dei prodotti finali. Da questo punto di vista, è vantaggiosa anche la possibilità di realizzare il procedimento secondo l'invenzione attraverso miscelazione reattiva.

Il procedimento secondo la presente invenzione consente, inoltre, un'elevata flessibilità nell'inserimento dei gruppi funzionali nella catena poliolefinica. La funzionalizzazione può derivare, infatti, direttamente dai gruppi funzionali presenti nei composti che permettono la stabilizzazione dei macroradicali oppure indirettamente da composti funzionalizzanti noti come l'anidride maleica, in grado di legarsi ai macroradicali già stabilizzati.

I composti funzionalizzanti scelti per il procedimento secondo l'invenzione sono facilmente reperibili e comunque non richiedono un processo di sintesi complesso. L'applicazione di questo procedimento di funzionalizzazione radicalica delle poliolefine risulta, pertanto, economicamente vantaggiosa.

Ulteriori vantaggi e caratteristiche della presente invenzione risulteranno evidenti dai seguenti esempi di attuazione forniti a titolo non limitativo.

Esempio 1

Si è utilizzato un miscelatore meccanico discontinuo Brabender Plastograph OH47055 con camera di miscelazione da 30 cm³ dotata di due rotorì. La temperatura media è stata di 180°C con un tempo di residenza complessivo di 25 minuti. La velocità di rotazione è stata fissata a 50 rpm.

Portata la camera di miscelazione alla temperatura di 180°C in atmosfera di azoto, si sono introdotte 100 parti in peso (20 g) di polipropilene con MFR (Melt Flow Rate) pari a 0,24 g/10 min (mantenendo sempre l'atmosfera di azoto) in modo da riempire tutta la camera. Raggiunto un momento torcente costante, sono state introdotte allo stato liquido 25 parti in peso di 3-carbossietil 2-furfuril acrilato di etile (CEFA) come sistema funzionalizzante e, dopo aver raggiunto un'adeguata omogeneizzazione della miscela, sono state introdotte 2 parti in peso di dicumil perossido, come iniziatore di reazione radicalico. Alla fine del procedimento è stata aggiunta 1 parte in peso di BHT come inibitore delle reazioni radicaliche per inibire ogni ulteriore processo radicalico.

Viene riportato il momento torcente trasmesso dai due rotorì a fine procedimento e il grado di funzionalizzazione (FD) della poliolefina dopo il

procedimento. Il grado di funzionalizzazione (%) mol) è inteso come numero di gruppi funzionali introdotti sulla catena poliolefinica ogni cento unità monomeriche ripetenti.

L'andamento del momento torcente, rilevato attraverso un monitoraggio continuo dello sforzo compiuto dai rotori durante la miscelazione, è utilizzato per seguire in maniera qualitativa il procedere delle reazioni. Tale grandezza risulta inoltre direttamente proporzionale alla viscosità della massa fusa che è influenzata dall'aggiunta di reagenti liquidi, da eventuali variazioni di peso molecolare subite dal polimero e dal procedere nel tempo della reazione stessa. La degradazione del materiale (diminuzione del peso molecolare) si manifesta, quindi, generalmente con un decremento evidente del momento torcente. Al termine del procedimento nella camera di miscelazione è presente solo il prodotto finale e il valore finale del momento torcente è, pertanto, indicativo delle proprietà del prodotto.

Composizione miscela reagente:

100 pp di polipropilene;

25 pp di CEFA;

2 pp di DCP;



1 pp di BHT.

Momento torcente finale = 3,8 Nm;

FD = 0,8 % mol.

Esempio 2 (di confronto)

Con il miscelatore dell'esempio 1 e con le medesime condizioni di processo è stata miscelata la stessa quantità di polipropilene, caratterizzato da MFR (Melt Flow Rate) pari a 0,24 g/10 min, per un tempo di 25 minuti, alla temperatura media di 180°C e una velocità di rotazione di 50 rpm. Non è stato aggiunto in miscela al polipropilene nessun altro composto. Per il prodotto finale si riporta il momento torcente finale.

Momento torcente finale = 10,9 Nm.

Esempio 3 (di confronto)

Si è proceduto come nell'esempio 1, eccetto per il fatto che non è stato introdotto il sistema funzionalizzante, ma solo l'iniziatore di reazione DCP. Per il prodotto finale si riporta il momento torcente finale.

Composizione miscela reagente:

100 pp di polipropilene;

0,5 pp di DCP;

1 pp di BHT.

Momento torcente finale = 1,4 Nm.

Come si può osservare confrontando gli esempi 1, 2 e 3, il polipropilene funzionalizzato con il procedimento secondo la presente invenzione presenta un momento torcente finale inferiore rispetto al propilene trattato solo termicamente (esempio 2), ma superiore a quello mostrato dal propilene trattato solo con DCP (esempio 3). Si può concludere che ciò è dovuto all'azione di inibizione delle reazioni di degradazione da parte del sistema funzionalizzante secondo l'invenzione.

Esempio 4

Si è proceduto come nell'esempio 1, dimezzando, però, la quantità di iniziatore DCP alimentato al miscelatore. Per il prodotto finale si riportano il momento torcente finale e FD.

Composizione miscela reagente:

100 pp di polipropilene;

25 pp di CEFA;

1 pp di DCP;

1 pp di BHT.

Momento torcente finale = 5,3 Nm;

FD = 0,4 % mol.

Esempio 5

Si è proceduto come nell'esempio 1, diminuendo, però, la quantità di composto funzionalizzante

CEFA alimentato al miscelatore. Per il prodotto finale si riportano il momento torcente finale e FD.

Composizione miscela reagente:

100 pp di polipropilene;

10 pp di CEFA;

2 pp di DCP;

1 pp di BHT.

Momento torcente finale = 3,7 Nm;

FD = 0,7 % mol.

Esempio 6

Si è proceduto come nell'esempio 5, dimezzando, però, la quantità di iniziatore di reazione DCP alimentato al miscelatore. Per il prodotto finale si riportano il momento torcente finale e FD.

Composizione miscela reagente:

100 pp di polipropilene;

10 pp di CEFA;

1 pp di DCP;

1 pp di BHT.

Momento torcente finale = 5,3 Nm;

FD = 0,4 % mol.

Esempio 7

Si è proceduto come nell'esempio 5, dimezzando, però, la quantità di composto funzionalizzante CEFA alimentato al miscelatore. Per il prodotto fi-

nale si riportano il momento torcente finale e FD.

Composizione miscela reagente:

100 pp di polipropilene;

5 pp di CEFA;

2 pp di DCP;

1 pp di BHT.

Momento torcente finale = 3,2 Nm;

FD = 0,7 % mol.

Esempio 8 (di confronto)

Si è proceduto come nell'esempio 7, dimezzando, però, la quantità di iniziatore di reazione DCP alimentato al miscelatore. Per il prodotto finale si riportano il momento torcente finale e FD.

Composizione miscela reagente:

100 pp di polipropilene;

5 pp di CEFA;

1 pp di DCP;

1 pp di BHT.

Momento torcente finale = 3,8 Nm;

FD = 0,3 % mol.

Confrontando gli esempi 1 e da 4 a 8 si osserva che il grado di funzionalizzazione FD risulta modulabile sulla base della composizione di alimentazione. Elevate percentuali di CEFA (sistema funzionalizzante) favoriscono FD. Il grado di funzio-



nalizzazione FD è influenzato, però, anche dalla quantità di iniziatore: a parità di sistema funzionalizzante, FD risulta direttamente proporzionale al quantitativo di perossido alimentato. Da notare anche che il momento torcente finale è, invece, inversamente proporzionale alla quantità alimentata di iniziatore di reazione.

Esempio 9

Si è utilizzato un miscelatore meccanico discontinuo Brabender Plastograph OH47055 con camera di miscelazione da 30 cm³ dotata di due rotori. La temperatura media è stata di 180°C con un tempo di residenza complessivo di 25 minuti. La velocità di rotazione è stata fissata a 50 rpm.

Portata la camera di miscelazione alla temperatura di 180°C in atmosfera di azoto, si sono introdotte 100 parti in peso (20 g) di polipropilene con MFR (Melt Flow Rate) pari a 0,24 g/10 min (mantenendo sempre l'atmosfera di azoto) in modo da riempire tutta la camera. Raggiunto un momento torcente costante, sono state introdotte allo stato solido 20 parti in peso di ciano 2-furfuril acrilato di etile (CFA) come sistema funzionalizzante e, dopo aver raggiunto un'adeguata omogeneizzazione della miscela, sono state introdotte 2 parti in pe-

so di iniziatore dicumil perossido come iniziatore di reazione radicalico. Alla fine del procedimento è stata aggiunta 1 parte in peso di BHT come inibitore delle reazioni radicaliche per inibire ogni ulteriore processo radicalico.

Per il prodotto finale si riportano il momento torcente finale e FD.

Composizione miscela reagente:

100 pp di polipropilene;

20 pp di CFA;

2 pp di DCP;

1 pp di BHT.

Momento torcente finale = 3,6 Nm;

FD = 0,51 % mol.

Esempio 10

Si è utilizzato un miscelatore meccanico discontinuo Brabender Plastograph OH47055 con camera di miscelazione da 30 cm³ dotata di due rotori. La temperatura media è stata di 180°C con un tempo di residenza complessivo di 15 minuti. La velocità di rotazione è stata fissata a 60 rpm.

Portata la camera di miscelazione alla temperatura di 180°C in atmosfera di azoto, si sono introdotte 100 parti in peso (20 g) di polipropilene con MFR (Melt Flow Rate) pari a 0,8 g/10 min (man-

tenendo sempre l'atmosfera di azoto) in modo da riempire tutta la camera. Raggiunto un momento torcente costante, sono state introdotte 10,4 parti in peso di sistema funzionalizzante, di cui 10 parti in peso di anidride maleica (MAH) allo stato solido e 0,4 parti in peso di estere butilico dell'acido 3-(2-furanil)-2-propenoico (BFA) allo stato liquido. Dopo aver raggiunto un'adeguata omogeneizzazione della miscela, sono state introdotte 0,4 parti in peso di 2,5 dimetil 2,5 diterbutil perossi-esano come iniziatore di reazione radicalico. Alla fine del procedimento è stata aggiunta 1 parte in peso di BHT come inibitore delle reazioni radicaliche per inibire ogni ulteriore processo radicalico.

Per il prodotto finale si riportano il momento torcente finale e i gradi di funzionalizzazione FD relativi all'introduzione dei gruppi funzionali della MAH, indicato con FD (MAH), e del BFA, indicato con FD (BFA).

Composizione miscela reagente:

100 pp di polipropilene;

0,4 pp di BFA;

10 pp di MAH;

0,4 pp di 2,5 dimetil 2,5 diterbutil perossi-esano;

1 pp di BHT.

Momento torcente finale = 4,4 Nm;

FD (MAH) = 0,56 % mol;

FD (BFA) = 0,10 % mol.

Esempio 11

Si è proceduto come nell'esempio 10 aumentando la quantità di composto funzionalizzante BFA. Per il prodotto finale si riportano il momento torcente finale e i gradi di funzionalizzazione FD (MAH) e FD (BFA).

Composizione miscela reagente:

100 pp di polipropilene;

1,0 pp di BFA;

10 pp di MAH;

0,4 pp di 2,5 dimetil 2,5 diterbutil perossi-esano;

1 pp di BHT.

Momento torcente finale = 4,4 Nm;

FD (MAH) = 0,60% mol;

FD (BFA) = 0,36 % mol.

Esempio 12 (di confronto)

Si è proceduto come nell'esempio 10, utilizzando, però, come sistema funzionalizzante solo anidride maleica (MAH). Per il prodotto finale si riportano il momento torcente finale e FD (MAH).

Composizione miscela reagente:

100 pp di polipropilene;



10 pp di MAH;

0,4 pp di 2,5 dimetil 2,5 diterbutil perossi-esano;
1 pp di BHT.

Momento torcente finale = 2,9 Nm;

FD (MAH) = 0,43 % mol.

Confrontando gli esempi 10, 11 e 12 si può osservare che il polipropilene funzionalizzato con il procedimento secondo la presente invenzione (esempi 10 e 11) presenta un valore del momento torcente finale più elevato di quello del polipropilene funzionalizzato secondo la tecnica nota solo con MAH (esempio 12). L'aggiunta di BFA nel sistema funzionalizzante è in grado di ridurre le reazioni di degradazione e di determinare un aumento del grado di funzionalizzazione FD della poliolefina.

Esempio 13

Si è utilizzato un miscelatore meccanico discontinuo Brabender Plastograph OH47055 con camera di miscelazione da 30 cm³ dotata di due rotori. La temperatura media è stata di 180°C con un tempo di residenza complessivo di 15 minuti. La velocità di rotazione è stata fissata a 60 rpm.

Portata la camera di miscelazione alla temperatura di 180°C in atmosfera di azoto, si sono introdotte 100 parti in peso (20 g) di polipropilene con

MFR (Melt Flow Rate) pari a 0,8 g/10 min (mantenendo sempre l'atmosfera di azoto) in modo da riempire tutta la camera. Raggiunto un momento torcente costante, sono state introdotte 3,5 parti in peso di sistema funzionalizzante, di cui 2,7 parti in peso di anidride maleica (MAH) allo stato solido e 0,8 parti in peso di estere butilico dell'acido 3-(2-furanil)-2-propenoico (BFA) allo stato liquido. Dopo aver raggiunto un'adeguata omogeneizzazione della miscela, sono state introdotte 0,4 parti in peso di 2,5 dimetil 2,5 diterbutil perossi-esano come iniziatore di reazione radicalico. Alla fine del procedimento è stata aggiunta 1 parte in peso di BHT come inibitore delle reazioni radicaliche per inibire ogni ulteriore processo radicalico.

Per il prodotto finale si riportano il momento torcente finale e i gradi di funzionalizzazione FD (MAH) e FD (BFA).

Composizione miscela reagente:

100 pp di polipropilene;

0,8 pp di BFA;

2,7 pp di MAH;

0,4 pp di 2,5 dimetil 2,5 diterbutil perossi-esano;

1 pp di BHT.

Momento torcente finale = 3,7 Nm;

FD (MAH) = 0,23 % mol;

FD (BFA) = 0,12 % mol.

Esempio 14 (di confronto)

Si è proceduto come nell'esempio 13, utilizzando, però, come sistema funzionalizzante soltanto BFA. Per il prodotto finale si riportano il momento torcente finale e FD (BFA).

Composizione miscela reagente:

100 pp di polipropilene;

0,8 pp BFA

0,4 pp di 2,5 dimetil 2,5 diterbutil perossi-esano;

1 pp di BHT.

Momento torcente finale = 2,6 Nm;

FD (BFA) = 0,16 %mol.

Esempio 15

Si è proceduto come nell'esempio 13 aumentando la quantità di anidride maleica (MAH). Per il prodotto finale si riportano il momento torcente finale e i gradi di funzionalizzazione FD (MAH) e FD (BFA).

Composizione miscela reagente:

100 pp di polipropilene;

0,8 pp di BFA;

6 pp di MAH;

0,4 pp di 2,5 dimetil 2,5 diterbutil perossi-esano;

1 pp di BHT.

Momento torcente finale = 4,7 Nm;

FD (MAH) = 0,45 % mol;

FD (BFA) = 0,10 % mol.

Confrontando gli esempi 13, 14 e 15 si può osservare come l'associazione di MAH al BFA (esempio 13 e 15) porti a valori del momento torcente finale superiori a quelli ottenuti con l'uso di BFA (esempio 14). Si può concludere che l'utilizzo di un sistema funzionalizzante comprendente MAH oltre che BFA permette un'inibizione più marcata delle reazioni di degradazione.

Esempio 16

Si è utilizzato un estrusore bivite con rapporto lunghezza/diametro (L/D) = 40 e D = 35 mm, mantenendo una portata di 200 kg/h. L'estrusore è diviso in 12 sezioni caratterizzate da profili termici diversi. L'estrusore è equipaggiato con una valvola di degassaggio nella sezione 10. Nella prima sezione è stata mantenuta una temperatura media di 90°C; dalla sezione 2 fino alla sezione 10 la temperatura è stata mediamente di 210°C, mentre nelle ultime due sezioni, 11 e 12, è stata mantenuta mediamente a 200°C.

La prova è stata effettuata alimentando alla

sezione 1 polipropilene isotattico (MFR=0,8 g/10 min); nelle due sezioni successive, 2 e 3, procedeva l'omogeneizzazione del polimero; alla sezione 4 si alimentava l'iniziatore di reazione (2,5 dimetil 2,5 ditertbutil perossi-esano) e il sistema funzionalizzante, composto da anidride maleica (MAH) ed estere butilico dell'acido 3-(2-furfuril) acrilico (BFA).

Per il prodotto finale si riportano i valori del MFR (valutato secondo il metodo ASTM 1238) e del grado di funzionalizzazione FD (MAH) relativo ai gruppi anidridici innestati.

Composizione miscela reagente:

100 pp di polipropilene;

0,2 pp di BFA;

2 pp di MAH;

0,08 pp di 2,5 dimetil 2,5 diterbutil perossi-esano;

MFR finale = 1,7 (g/10 min);

FD (MAH) = 0,60 % mol

Esempio 17 (di confronto)

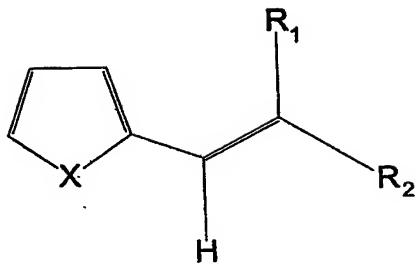
Si è proceduto come nell'esempio 16, ma non è stato aggiunto in miscela al polipropilene nessun altro composto. Il prodotto finale ha un MFR (Melt Flow Rate) = 1,0 g/10 min.



Confrontando gli esempi 16 e 17 si può osservare come i valore di MFR dei due prodotti siano paragonabili, a conferma del sensibile effetto di contenimento delle reazioni degradative da parte del sistema funzionalizzante secondo l'invenzione.

Rivendicazioni

1. Procedimento di funzionalizzazione radicalica controllata di una poliolefina, derivata da unità monomeriche comprendenti α -olefine, comprendente la reazione della poliolefina e di almeno un iniziatore di reazione radicalico con un sistema funzionalizzante che comprende almeno un composto funzionalizzante avente un anello eterociclico aromatico elettrondonatore coniugato ad almeno un gruppo $-HC=CR_1R_2$ in cui almeno uno di R_1 e R_2 è un gruppo funzionale elettronattrattore.
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui R_1 e R_2 sono scelti indipendentemente l'uno dall'altro fra $-H$, $-COOR$, $-COOH$, $-COR$, $-COH$, $-CN$, $-CONH_2$, $-COO(CH_2)_nCF_3$ e $-COO(CH_2)_nCN$, ove R è un gruppo alchilico lineare o ramificato alifatico o aromatico e n è un numero intero compreso fra 1 e 20, a condizione che R_1 e R_2 non siano entrambi $-H$.
3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui detto anello eterociclico è un anello furanico, tiofenico, pirrolico eventualmente sostituito.
4. Procedimento secondo una delle precedenti rivendicazioni, in cui detto sistema funzionalizzante comprende un composto di formula:

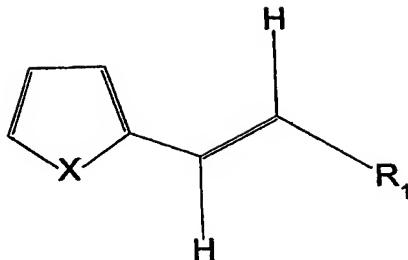


dove X è scelto tra O, S e N, e R₁ e R₂ sono gruppi funzionali uguali o diversi fra loro, scelti tra -COOR, -COOH, -COR, -COH, -CN, -CONH₂, -COO(CH₂)_nCF₃ e -COO(CH₂)_nCN, ove R è un gruppo alchilico lineare o ramificato alifatico o aromatico e n è un numero intero compreso fra 1 e 20.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 4, in cui detti gruppi R₁ e R₂ sono uguali e del tipo -COOR, dove R è -CH₂CH₃.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 4, in cui detto gruppo R₁ è -CN e il gruppo R₂ è -COOR, dove R è -CH₂CH₃.

7. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto sistema funzionalizzante comprende un composto di formula:



dove X è scelto tra O, S e N, e R₁ è un gruppo funzionale scelto tra -COOR, -COOH, -COR, -COH, -CN, -CONH₂, -COO(CH₂)_nCF₃ e -COO(CH₂)_nCN, ove R è un gruppo alchilico lineare o ramificato alifatico o aromatico e n è un numero intero compreso fra 1 e 20.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 7, in cui detto gruppo R₁ è -COOR, dove R è -CH₂CH₂CH₂CH₃.

9. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto sistema funzionalizzante comprende inoltre almeno un composto insaturo che presenta almeno un gruppo in grado di reagire con funzionalità amminiche e/o carbossiliche e/o ossidriliche.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 9, in cui detto composto insaturo è scelto fra composti acrilici e metacrilici, anidride maleica, derivati esterei dell'anidride maleica, e loro miscele.

11. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detta poliolefina è

scelta nel gruppo consistente degli omopolimeri e copolimeri di α -olefine e loro miscele.

12. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto iniziatore radicalico presenta un tempo di dimezzamento compreso tra 10 e 200 secondi nell'intervallo di temperatura compreso tra 120 e 240°C.

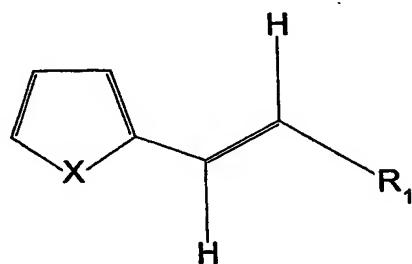
13. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto iniziatore radicalico è un perossido organico quale un dialchil perossido, un diacil perossido, un perossiestere o un perossichetale.

14. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto iniziatore radicalico è scelto nel gruppo consistente di dicumil perossido, ditertbutil perossipropilbenzene, 2,5 dimetil 2,5 ditertbutil perossi-esano, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperossinonano e loro miscele.

15. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui a 100 parti in peso di detta poliolefina si mescolano da 0,5 a 30 parti in peso di detto sistema funzionalizzante e da 0,05 a 5 parti in peso di detto iniziatore radicalico.

16. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in

cui a 100 parti in peso di detta poliolefina si mescolano da 1 a 25 parti in peso di un composto insaturo scelto fra composti acrilici e metacrilici, anidride maleica, derivati esterei dell'anidride maleica, e loro miscele, da 0,05 a 5 parti in peso di un iniziatore radicalico di tipo perossido organico e da 0,1 a 5 parti in peso di un composto di formula



dove X può essere scelto tra O, S e N, e R₁ è un gruppo funzionale scelto tra -COOR, -COOH, -COR, -COH, -CN, -CONH₂, -COO(CH₂)_nCF₃ e -COO(CH₂)_nCN, ove R è un gruppo alchilico lineare o ramificato alifatico o aromatico e n è un numero intero compreso fra 1 e 20.

17. Procedimento secondo la rivendicazione 15 o 16, in cui a 100 parti in peso di detta poliolefina si mescolano inoltre da 0,01 a 1 parti in peso di un inibitore di reazioni radicaliche.

18. Procedimento secondo la rivendicazione 17, in cui detto inibitore di reazioni radicaliche è scelto nel gruppo consistente di 3,5-di-tert-butil-4-idrossitoluene, Irganox 1010 e Irganox 1076.

19. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, realizzato in un miscelatore provvisto di un rotore.

20. Procedimento secondo la rivendicazione 19, in cui detto sistema funzionalizzante viene introdotto nel miscelatore successivamente alla poliolefina.

21. Procedimento secondo la rivendicazione 20, in cui detto sistema funzionalizzante viene introdotto nel miscelatore una volta che il momento torcente trasmesso dall'organo rotore si è stabilizzato.

22. Procedimento secondo le rivendicazioni da 19 a 21, in cui detto iniziatore radicalico viene introdotto successivamente al sistema funzionalizzante.

23. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 19 a 22, in cui l'organo rotore ruota con una velocità angolare da 20 a 70 rpm.

24. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 19 a 23, in cui il tempo di residenza dei reagenti nel miscelatore è compreso fra 5 e 30 minuti.

25. Procedimento secondo una qualsiasi delle ri-

vendicazioni da 19 a 24, in cui la temperatura dei reagenti è compresa fra 120 e 230 °C.

26. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 19 a 25, realizzato in continuo mediante estrusore bivite.



PER INCARICO

FRANCESCO SERRA
(Iscr. No. 90BM)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.